

**(Co)Polymerisate und Verfahren zur radikalischen
(Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue (Co)Polymerisate, herstellbar
5 durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten
Monomeren. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues
Verfahren zur radikalischen (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter
Monomere in der Gegenwart von thiocarbamatgruppenhaltigen
Verbindungen. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung die neue
10 Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen Verbindungen als Regler
der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten
Monomeren.

(Co)Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren sind seit
15 langem bekannt und werden beispielsweise als thermoplastische
Kunststoffe oder als die wesentlichen Bestandteile von
Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen eingesetzt. Als
Bestandteile von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen
prägen sie in ihrer Funktion als Bindemittel deren technologischen
20 Eigenschaften sowie die technologischen Eigenschaften der hieraus
hergestellten Beschichtungen, Klebschichten Dichtungen.

Um leicht applizierbare, ökologisch und wirtschaftlich vorteilhafte, flüssige
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mit hohen
25 Festkörpergehalten zu realisieren, ist es notwendig, Bindemittel mit einem
möglichst niedrigen zahlenmittleren und massenmittleren
Molekulargewicht zu verwenden. Deren Herstellung durch die radikalische
(Co)Polymerisation bereitet aber Probleme und kann ohne die
Verwendung von Reglern oder Kettenübertragungsmitteln nicht
30 bewerkstelligt werden.

Üblicherweise werden als Regler oder Kettenübertragungsmittel Thiole oder Mercaptane verwendet. Diese Verbindungen verursachen aber eine starke Geruchsbelästigung, die sich auch noch in den (Co)Polymerisaten und den hieraus hergestellten Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen unangenehm bemerkbar machen kann. Dieses Problem wiegt besonders schwer, wenn die z.B. die Beschichtungsstoffe im großtechnischen Maßstab hergestellt und eingesetzt werden, beispielsweise bei der Automobilserienlackierung.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue (Co)Polymerisate zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich problemlos auch mit niedrigen Molekulargewichten herstellen lassen, ohne dass dabei eine mit der Verwendung von Reglern oder Kettenübertragungsmitteln verbundene Geruchsbelästigung auftritt. Die neuen (Co)Polymerisate sollen sich insbesondere als Bindemittel für leicht applizierbare, ökologisch unbedenkliche, von unangenehmen Gerüchen freie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mit einem besonders hohen Festkörpergehalt eignen.

20

Die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sollen wirtschaftlich und technologisch besonders vorteilhafte Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern.

25 Außerdem war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur radikalischen (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Verbindungen zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern in einfacher und leicht reproduzierbarer Weise (Co)Polymerisate, insbesondere (Co)Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten, liefert, ohne dass dabei eine Geruchsbelästigung auftritt.

30

Des weiteren war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Regler oder Kettenübertragungsmittel für die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren zu finden, die die Nachteile des
5 Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen und insbesondere keine Geruchsbelästigung bei der Herstellung der (Co)Polymerisate und ihrer Anwendung mehr hervorrufen.

Nicht zuletzt war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neue
10 Verwendung für thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindungen zu finden.

Demgemäß wurden die neuen (Co)Polymerisate gefunden, die durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren
15 in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung herstellbar sind und die im Folgenden als »erfindungsgemäße (Co)Polymerisate« bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von
20 (Co)Polymerisaten durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren gefunden, bei dem die olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung (co)polymerisiert werden und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren«
25 bezeichnet wird.

Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen als Regler der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren
30 gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag im Kern mit Hilfe der erfindungsgemäßen
5 Verwendung gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen eine hervorragende regelnde Wirkung bei der radikalischen
10 (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren haben und keine Geruchsbelästigung hervorrufen.

Außerdem war es überraschend, dass aufgrund der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens die
15 erfindungsgemäßen (Co)Polymerisate resultierten, die weitgehend oder völlig frei von unangenehmen Gerüchen waren und hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften besaßen.

Darüber hinaus war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen
20 (Co)Polymerisate hervorragend als Bindemittel für Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere für flüssige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mit besonders hohen Festkörpergehalten bis zu 100 Gew.-% (100%-Systeme), eigneten.

25 Die betreffenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen waren überraschenderweise frei von unangenehmen Gerüchen, ließen sich leicht und wirtschaftlich applizieren und lieferten auf den unterschiedlichsten Substraten wirtschaftlich und technologisch besonders vorteilhafte Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen enthalten mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei und insbesondere zwei Thiocarbamatgruppen. Im Folgenden werden die erfindungsgemäß zu verwendenden thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen der Kürze halber als »Thiocarbamate« bezeichnet.

Darüber hinaus können die Thiocarbamate mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Diese weitere funktionelle Gruppe wird so ausgewählt, dass sie keine unerwünschten Nebenreaktionen hervorruft und/oder die radikalische (Co)Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder die Reglerwirkung der Thiocarbamate nicht inhibiert. Vorzugsweise wird die weitere funktionelle Gruppe so ausgewählt, dass sie Vernetzungsreaktionen mit den in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen ggf. vorhandenen Vernetzungsmitteln eingehen kann. Besonders bevorzugt werden Hydroxylgruppen als weitere funktionelle Gruppen eingesetzt.

Vorzugsweise sind die Thiocarbamate niedermolekulare organische Verbindungen, d. h. Verbindungen, die nicht aus Monomereinheiten aufgebaut sind.

Die Thiocarbamate sind übliche und bekannte Verbindungen und können mit Hilfe der üblichen und bekannten Methoden und Verfahren der organischen Chemie hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie durch die Umsetzung einer mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei und insbesondere zwei Isocyanatgruppe(n) enthaltenden organischen Verbindung (im Folgenden »Isocyanat« genannt) mit mindestens einem, insbesondere einem, Thiol hergestellt.

Bevorzugt wird das Isocyanat aus der Gruppe der Diisocyanate ausgewählt.

Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-
5 Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-
1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-
isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-
isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-
isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-
10 yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-
Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-
Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-
Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-
Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Tri-
15 methyldiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Pentame-
thyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Ethylethyldiisocyanat,
Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethyldiisocyanat oder
Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der
Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in
20 den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden,
insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan,
oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder
1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-
yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan,
25 flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts
von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20
Gew.-%, wie es den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1 220 717 A 1,
DE-A-16 18 795 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird;
Toluyldiisocyanat, Xylyldiisocyanat, Tetramethylxylylidendiisocyanat
30 (TMXDI), Bisphenyldiisocyanat, Naphthyldiisocyanat oder
Diphenylmethandiisocyanat.

Besonders bevorzugt werden aliphatische Isocyanate, insbesondere die aliphatischen Diisocyanate, eingesetzt. Unter aliphatischen Isocyanaten werden Isocyanate verstanden, worin die Isocyanatgruppen mit aliphatischen Kohlenstoffatomen verbunden sind.

5

Vorzugsweise sind die Thiole Monothiole, die gegebenenfalls noch mindestens eine der vorstehend beschriebenen weiteren funktionellen Gruppen aufweisen können.

- 10 Beispiele geeigneter Thiole sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, Cyclohexyl- und Phenylmercaptan und 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl-, 5-Hydroxypentyl- und 6-Hydroxyhexylmercaptan. Besonders bevorzugt wird 2-Hydroxyethylmercaptan (2-Mercaptoethanol) eingesetzt.

15

Die Isocyanate und die Thiole können in äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird aber ein molarer Überschuss an Thiolen angewandt. Nicht umgesetzte Thiole werden dann nach der Umsetzung von den gebildeten Thiocarbamaten abgetrennt. Beispiele geeigneter

- 20 Trennverfahren sind Extraktion, Destillation und Filtration.

Für die Umsetzung werden die üblichen und bekannten Vorrichtungen und Vorsichtsmaßnahmen angewandt, wie sie für die Handhabung von Isocyanaten vorgesehen sind.

25

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle üblichen und bekannten olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, die radikalisch (co)polymerisiert werden können. Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere werden beispielsweise im Detail in der deutschen

- 30 Patentanmeldung DE 199 30 664 A 1, Seite 4, Zeile 28, bis Seite 9, Zeile

49, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 100 17 653 A 1, Seite 7, Zeile 64, Absatz [0086], bis Seite 9, Zeile 40, Absatz [0092], beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in üblicher und bekannter Weise
5 in Masse, Lösung, Emulsion oder Dispersion durchgeführt werden. Als
Reaktoren für kommen die üblichen und bekannten Rührkessel,
Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder
Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE 198 28
742 A 1 oder EP 0 498 583 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in
10 Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis
1416, beschrieben werden, in Betracht. Vorzugsweise wird die
radikalische Copolymerisation in Rührkesseln oder Taylorreaktoren,
durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so ausgelegt werden, dass auf
der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt
15 sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums
aufgrund der Copolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt (vgl.
die deutsche Patentanmeldung DE 198 28 742 A 1).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise bei
20 Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und unterhalb der
niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren
durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 10 bis 150,
ganz besonders bevorzugt 30 bis 120 und insbesondere 40 bis 110 °C
gewählt wird.

25 Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomere kann das
erfindungsgemäße Verfahren auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5
bis 3.000 bar, bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar
durchgeführt werden.

Das molare Verhältnis von Thiocarbamaten zu olefinisch ungesättigten Monomeren kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Molekulargewicht, das die erfindungsgemäßen (Co)Polymerisate haben sollen.

- 5 Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis bei 10^{-1} bis 10^{-4} , insbesondere bei 10^{-2} bis 10^{-3} .

Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung sind die erfindungsgemäßen (Co)Polymerisate keinerlei Beschränkungen unterworfen.

- 10 Vorteilhafterweise wird aber das erfindungsgemäße Verfahren so geführt, dass ein Verhältnis M_w/M_n , gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard, von ≤ 4 , bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,6$ resultiert.

15 Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Thiocarbamats

20

In einem Reaktionsgefäß aus Glas wurden 10 g (127,9 mmol) 2-Mercaptoethanol vorgelegt und unter Stickstoff auf 40 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden unter Rühren 1,56 g (6,34 mmol) Tetramethylxylylidendiisocyanat (TMXDI) zugegeben. Die resultierende

25 Reaktionsmischung wurde während 24 h bei 40 °C gerührt und anschließend in 200 ml Eiswasser gegossen. Der dabei ausgefallene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit deionisiertem Wasser solange gewaschen, bis er völlig geruchsneutral war. Anschließend wurde der Niederschlag im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

30

Die Elementaranalyse ergab die folgende Zusammensetzung in Gew.-%:

Element:	N	C	H	S
gefunden:	6,92	53,62	7,06	16,05
5 berechnet:	6,99	53,98	7,05	16,01

Die Struktur des Thiocarbamats:

wurde durch die Kernresonanzspektroskopie bestätigt:

10

^{13}C -NMR, 100 MHz, DMSO- d_6 , δ [ppm]:

30,8 (C-8, C-8', C-9, C-9', primär), 31,66 (C-11, C-11', sekundär), 57,33 (C-7, C-7', quarternär), 61,54 (C-12, C-12', sekundär), 121,41 (C-2, 15 tertiär), 122,7 (C-4, C-6, tertiär), 127,89 (C-5, tertiär), 147,49 (C-1, C-3, quarternär), 164,38 (C-10, C-10', quarternär)

^1H -NMR, 400 MHz, DMSO- d_6 , δ [ppm]:

20 1,53 (s, 12H, C^{8,8',9,9'}H₃), 2,76 (t, 4 H, C^{11,11'}H₂), 3,39 (q, 4H, C^{12,12'}H₂), 4,84 (t, 2H, OH), 7,09 - 7,12 (m, 2H, C^{4,6}H), 7,18 - 7,22 (m, 1H, C⁵H), 7,26 (m, 1H, C²H), 8,37 (s, 2H, NH)

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsversuch V 1

25

Die radikalische Polymerisation von Styrol in Abwesenheit (Vergleichsversuch V 1) und in der Gegenwart (Beispiele 1 bis 3) des Thiocarbamats gemäß Herstellbeispiel 1

30 Allgemeine Versuchsvorschrift:

Auf einer Analysenwaage wurde die gewünschte Menge des Thiocarbamats gemäß Herstellbeispiel 1 in ein 50 ml Schlenkrohr eingewogen und in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurde unter Stickstoff die initiatorhaltige Styrollösung zugegeben. Durch
 5 mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurden restliche Spuren von Sauerstoff entfernt. Die Styrollösung wurde jeweils direkt vor Gebrauch frisch angesetzt. Hierzu wurde das Styrol zum Entfernen des Stabilisators unter Inertgas im Vakuum über eine Kolonne bei 30 °C destilliert und anschließend mit Azoisobutyronitril (AIBN) versetzt, sodass
 10 eine 0,1 molare Lösung vorlag.

Für jede Versuchsreihe wurden vier Schlenkrohre parallel angesetzt, deren Inhalt sich im Verhältnis von Thiocarbamat zu Styrol voneinander unterschieden (Beispiele 1 bis 3 mit Thiocarbamat, Vergleichsversuch V 1
 15 kein Thiocarbamat). Die verschlossenen Schlenkrohre wurden anschließend während 3 h im Wasserbad auf 55 °C erhitzt. Es wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten Mengenverhältnisse eingesetzt.

Tabelle 1: Die eingesetzten Mengen an Styrol und Thiocarbamat

20

	Beispiele und Vergleichsversuch	Styrollösung (S)		Thiocarbamat (TCA)		TCA/S [molar]
		[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	
25	V 1	18,02	173	-	-	0
	1	18,06	173,4	0,2294	0,5727	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	2	18,07	173,5	0,4771	1,1911	$6,9 \cdot 10^{-3}$
30	3	18,06	173,4	0,9324	2,3278	$1,34 \cdot 10^{-2}$

Nach Beendigung der Polymerisation wurden die Reaktionsgemische jeweils in 300 ml kaltes Methanol gegossen. Die ausgefallenen weißen Polymerisate wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Molmassen der Polystyrole wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

10

Tabelle 2: Umsatz [%], zahlenmittleres Molekulargewicht M_n [Dalton], mittlerer Polymerisationsgrad P_n und Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n

15	Beispiel und Vergleichsversuch	Umsatz	M_n	P_n	M_w/M_n
	V 1	7,5	143.945	1.382	1,47
20	1	7,0	75.467	725	1,53
	2	7,2	46.244	444	1,43
25	3	7,9	26.150	251	1,42

Die Ergebnisse untermauern, dass das Thiocarbamat eine hohe Wirkung als Regler oder Kettenübertragungsmittel hat.

30

Patentansprüche


1. (Co)Polymerisate, herstellbar durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in der
5 Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung.
2. (Co)Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens
10 eine Thiocarbamatgruppe enthält.
3. (Co)Polymerisate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens zwei Thiocarbamatgruppen enthält.
15
4. (Co)Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung durch die Umsetzung einer mindestens eine Isocyanatgruppe enthaltenden organischen Verbindung mit
20 mindestens einem Thiol herstellbar ist.
5. Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch
25 ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung (co)polymerisiert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
30 thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens eine Thiocarbamatgruppe enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens zwei Thiocarbamatgruppen enthält.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige Verbindung durch die Umsetzung einer mindestens eine Isocyanatgruppe enthaltenden organischen Verbindung mit mindestens einem Thiol hergestellt wird.
- 10
9. Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen als Regler der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren.
- 15

Zusammenfassung

(Co)Polymerisate, herstellbar durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens
5 einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung, Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, bei dem die olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung (co)polymerisiert
10 werden, sowie die Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen als Regler der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of Heinz-Peter RINK Hartmut KAGERER Hans-Ulrich MORITZ	Practitioner's Docket No. PAT-01033
Serial No.: This application is a National Phase application of PCT/EP2003/004921 filed 12 May 2003.	Group Art Unit: Not Assigned
Filed:	Examiner: Not Assigned
For: (Co)polymers and Method for the Radical (Co)polymerisation of Olefinically Unsaturated Monomers	<u>EXPRESS MAIL CERTIFICATE</u> I hereby certify that the attached correspondence is being deposited with the United States Postal Service in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label No. ER193000649US addressed to BOX PCT, Commissioner for Patents, PO BOX 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date shown below. October 20, 2004 _____ Date  _____ Marjorie Ellis

BOX PCT
Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

☒ Copy of Cover page of the Priority Document